

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-48231

(43) 公開日 平成7年(1995)2月21日

(51) IntCl.⁵

A 6 1 K 7/06

識別記号

庁内整理番号

8615-4C

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平6-126403

(22) 出願日 平成6年(1994)6月8日

(31) 優先権主張番号 9 3 0 6 8 2 7

(32) 優先日 1993年6月8日

(33) 優先権主張国 フランス (F R)

(71) 出願人 592117380

ロレアル

L' OREAL

フランス75008パリ、リュ・ロワイヤル14番

(72) 発明者 ナタリー・ムージン

フランス75010パリ、リュ・アリペール8番

(72) 発明者 ジャン・モンデ

フランス93700ドランシー、リュ・ダニエル・フェリー34番

(74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 残留性を有する擬ラテックスを含有する化粧用組成物

(57) 【要約】

【目的】 髪および局所に適用する、残留性を有する化粧用組成物を提供する。

【構成】 化粧品用ビヒクル中に、ジアミン、または多価金属塩と有機または無機塩基との組合せ、のいずれかよりなる多官能性中和剤を用いて、その10～80%が中和されているカルボン酸基を有する皮膜形成ラジカルポリマーの粒子からなり、該粒子の平均粒径が10から450nmの範囲である擬ラテックスを含有する、局所へまたは髪へ適用する化粧用組成物。

【請求項5】 カルボン酸を含有する皮膜形成ラジカルポリマーがジアミンを用いて中和されている場合において、ジアミンがリジン、アルギニンおよびシステインからなる群より選択される請求項1から4いずれかに記載の化粧用組成物。

【請求項6】 皮膜形成ポリマーのカルボン酸基が2ミリ当量/g未満のカルボン酸基を有する場合において、ジアミンを用いたカルボン酸の中和度が30から80%の範囲である請求項5記載の化粧用組成物。

【請求項7】 皮膜形成ポリマーのカルボン酸基が2ミリ当量/gを越えるカルボン酸基を有する場合において、ジアミンを用いたカルボン酸の中和度が10から50%の範囲である請求項5記載の化粧用組成物。

【請求項8】 カルボン酸基を含有する皮膜形成ラジカルポリマーが多価金属塩と無機または有機塩基との組合せにより中和されている場合、多価金属塩がカルシウム、亜鉛、マグネシウム、バリウム、アルミニウムおよびジルコニウムのブロミド、クロリド、ニトレート、アセテート、カーボネートおよびスルフェートからなる群から選択され、無機または有機塩基が水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよびアンモニア水溶液からなる群から、または2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール(AMP)、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン(TIPA)、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリ[1-(2-ヒドロキシ)プロピル]アミン、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール(AMPD)および2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオールからなる群から選択されるアミノアルコールおよびジアミンからなる群から選択される請求項1から4いずれかに記載の化粧用組成物。

【請求項9】 皮膜形成ポリマーが2ミリ当量/g未満のカルボン酸基を有する場合において、該ポリマーのカルボン酸基が多価金属塩により4から20%の範囲の中和度まで中和され、さらに無機または有機塩基により全中和度が30から70%の範囲となるよう中和されている請求項8記載の化粧用組成物。

【請求項10】 皮膜形成ポリマーが2ミリ当量/gを越えるカルボン酸基を有する場合において、該ポリマーのカルボン酸基が多価金属塩により4から20%の範囲の中和度まで中和され、さらに無機または有機塩基により全中和度が10から50%の範囲となるよう中和されている請求項8記載の化粧用組成物。

【請求項11】 全部重量に対して0.5から30重量%の皮膜形成ポリマー粒子を含有している第1項から第10項いずれかに記載の化粧用組成物。

【請求項12】 擬ラテックスが皮膜形成ポリマーに対して5から40重量%の範囲の可塑剤を含有する請求項1から11いずれかに記載の化粧用組成物。

【請求項13】 さらに少なくとも以下の：脂肪酸物

質、有機溶媒、シリコン、増粘剤、エモリエント、UV-A、UV-Bまたは広範囲のサンスクリーン剤、消泡剤、保湿剤、湿潤剤、陰イオン性、非イオン性または両イオン性ポリマーまたはこれらの混合物、抗凝集剤、塩基化剤、染料、顔料またはプロペラントからなる群から選択される化粧用成分を含有する請求項1から12いずれかに記載の化粧用組成物。

【請求項14】 セルロース誘導体、カロブガム(carob gum)、グアーガム、ヒドロキシプロピルグアーガム、キサントガム、架橋ポリアクリル酸、グリセリルポリ(メタ)アクリレートポリマー、ポリンビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、アクリルアミドとアンモニウムアクリレートとの架橋ポリマー、アクリルアミドと2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホニックアシッドの架橋ポリマー、アクリルアミドとメタクリルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリドの架橋ポリマー、アクリル酸由来のホモポリマーまたはコポリマーおよびポリウレタンラテックスから選択される増粘剤を含有する請求項1から13いずれかに記載の化粧用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は擬ラテックス(pseudo-latex)を含有する、局所または髪へ適用する化粧用組成物に関する。より詳しくは、本発明は、シャンプー、コンディショナー、スタイリングまたはトリートメント用のローションまたはゲル、もしくは髪型形成用製品、もしくはマスカラやマニキュア液等のメイキャップ用製品である化粧用組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】化粧用の処方において、その処方の性質に応じて様々な割合にて、少なくとも1つの皮膜形成物質を用いることが広く行われているが、これによれば一方では髪により残留し、髪をやわらかくすることが、もう一方ではより強く、より輝く爪にすべく爪に完全に接着する皮膜を提供することが可能となる。皮膜形成物質はしかしながら、髪および爪のケラチンに対する良好な親和性を有さなくてはならない。

【0003】別の観点からすると、皮膜形成物質は一旦適用されれば残留性を示すべきであるが、これは単なる水洗やシャンプーによる洗浄によってはその支持体より除くことが困難であることをいう。

【0004】非常に多くの皮膜形成ポリマー類の様々な研究の後、擬ラテックスを用いることによって様々な化粧用組成物へ優れた残留特性を持たせることができることが解明された。今後用いる、「擬ラテックス」の語は良く知られているように、一般にはポリマーの球状粒子を含有する懸濁液を示し、これはポリマーを適当な水相へ懸濁することによって得られるものである。「擬ラテックス」の表現は1またはそれ以上のモノマーを適当な

水相中で重合することにより直接得られるポリマーである「ラテックス」や「合成ラテックス」の語と混同してはならない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、新規製品として局部へまたは髪へ適用する残留性を有する化粧用組成物を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は適当な化粧用のビヒクル中に、ジアミン、または多価金属塩と有機または無機塩基との組合せのいずれかからなる多価中和剤を用いて、そのカルボン酸基のうちの10～80%が中和されているカルボン酸基を有するポリマーの粒子からなり、平均粒径が10から450nmの範囲である擬ラテックスを含有する髪または局部へ適用する化粧用組成物に関する。

【0007】擬ラテックスの皮膜形成ラジカルポリマーはカルボン酸基を含有し、不飽和モノマーよりラジカル反応により得られる。好ましくは平均分子量が1000から 10^6 であるが、これは例えば立体除外クロマトグラフ法 (steric exclusion chromatography) によって測定される。これらのポリマーは水不溶性であり本質的には通常、化粧用組成物に用いられる皮膜形成ラジカルポリマーである。

【0008】カルボン酸基を含有する皮膜形成ラジカルポリマーとしては以下のごときものが挙げられる：
—ヘキスト (Hoechst) 社より「アリストフレックス (Aristoflex A)」の名称で販売されているポリエチレン化

ビニルアセテート/クロトン酸コポリマー、酸価56、
—ビーエーエスエフ (BASF) 社より「ルビセット (Luviset) CA66」の名称で販売されているビニルアセテート/クロトン酸 (90/10) コポリマー、酸価85、

—ナショナル・スターチ (National Starch) 社より「レジジン28-29-30」の名称で販売されているビニルアセテート/クロトン酸/ビニルネオデカノエートターポリマー、酸価65、

—ナショナル・スターチ社より「アンホメール (Amphomer)」の名称で販売されているN-オクチルアクリルアミド/メチルメタクリレート/ヒドロキシプロピルメタクリレート/アクリル酸/第3ブチルアミノエチルメタクリレートコポリマー、酸価137、

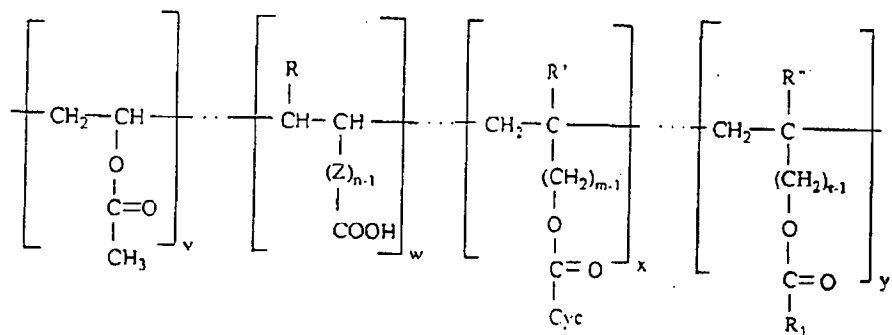
—ジーエーエフ (GAF) 社より「ギャンターズ (Ganters) ES425」の名称で販売されているブタノールによりモノエステル化されたメチルビニルエーテル/マレイン酸無水物 (50/50) 交互共重合体、酸価260、

—ビーエスエーエフ社より「ウルトラホールド (Ultrahold) 8」の名称で販売されているアクリル酸/エチルアクリレート/N-第3ブチルアクリルアミドターポリマー、酸価62。

本発明においては、その他のカルボン酸基を含有する皮膜形成ポリマー、例えばフランス特許第78 3059 6号 (2,439,798)に記載されている以下の一般式：

【0009】

【化6】

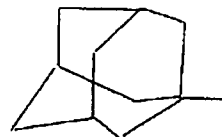


式中、R、R'およびR''は同じでも異なっても良い、水素原子またはメチル基を示す、m、nおよびtは1または2の数を示す、R₁は2から21炭素原子の飽和または不飽和の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基を示す、Zは—CH₂—、—CH₂—O—CH₂—および—CH₂—O—(CH₂)₂—からなる群から選択される2価の基を示す、

【0010】cycは以下の(i)～(iv)：

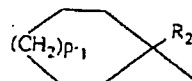
(i) 以下の式の基：

【化7】



【0011】(ii) 以下の式基：

【化8】

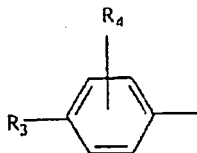


式中R₂は水素原子またはメチル基を示し、pは1また

は2の数である、

【0012】 (iii) 以下の式基：

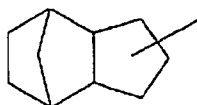
【化9】



式中、R₃は水素原子またはメチル、エチル、第3ブチル、エトキシ、ブトキシまたはドデシルオキシ基を示す、およびR₄は水素原子、炭素原子1から4のアルキル基または1から4炭素原子のアルコキシ基、および

【0013】 (iv) 以下の式の基：

【化10】



からなる群から選択される基である、

【0014】 vは10から91重量%、好ましくは36から84重量%を示す、wは3から20重量%、好ましくは6から12重量%を示す、xは4から60重量%、好ましくは6から40重量%を示す、およびyは0から40重量%、好ましくは4から30重量%を示す、v + w + x + yで100%となる。

【0015】本発明の化粧用の擬ラテックスは、擬ラテックスを製造する既知の方法により得ることができるが、以下に述べる特定の性質を有する。擬ラテックスを製造する一般的な方法としては、水不溶性のポリマーを、水に溶解性、または部分的に溶解性である有機溶媒に溶解させ、得られた溶液をかきまぜながら水に分散させ、その後有機溶媒を真空下で蒸発除去することによって、ポリマー粒子からなる懸濁液が得られる方法があり、この方法では得られる粒子の大きさは一般には1 μ m以下である。

【0016】この一般的な方法によれば、界面活性剤、界面活性剤混合物の使用、または保護コロイドポリマーの使用、もしくは界面活性剤/保護コロイド混合物の使用が粒子の良好な安定性を保つために必要である。

【0017】上述の通り、本発明の上記規定のカルボン酸基を含有する皮膜形成ラジカルポリマーから擬ラテックスを製造するには、ポリマー全体が水に溶解しないようにするため、これを100%未満のある中和度でまで中和しなくてはならない。部分的にポリマーを中和すると、得られる擬ラテックスは親水性安定化剤または界面活性剤もしくはこれに代わる保護コロイドの存在がなくとも非常に安定となる。

【0018】水溶性を残存させたまま一方で有機溶媒に溶解性となるよう、カルボン酸基を有する皮膜形成ポリマーの中和度を完全に制御する必要がある。いうまでも

なく、ポリマーが水溶性を保持するために越えてはいけない中和度の上限は各カルボン酸基を含有する皮膜形成ポリマーおよび中和剤の性質に依存する。一般に、中和剤がジアミンである場合には中和度は30から80%の範囲である。ポリマーが2 meq/g (ミリ当量/g) 未満のカルボン酸基を有する場合は好ましくは40から70%の範囲である。ポリマーが2 meq/gを越えるカルボン酸基を有する場合には10から50%、好ましくは10から40%の範囲である。

【0019】多官能中和剤が多価金属塩と無機または有機塩基の組合せである場合には、ポリマーはまず第1に4から20%の範囲、好ましくは4から10%の範囲の中和度へと多価金属塩により中和する。その後無機または有機塩基によって、ポリマーが2 meq/g未満のカルボン酸基を含有する場合には全中和度を30から80%の範囲、好ましくは40から70%の範囲とする。また、ポリマーが2 meq/gを越えるカルボン酸基を含有する場合には10から50%の範囲、好ましくは10から40%の範囲とする。

【0020】本発明において、中和剤としてのジアミン類はリジン、アルギニンまたはシステインから選択される。多価金属塩はカルシウム、亜鉛、マグネシウム、バリウム、アルミニウムおよびジルコニウムのプロミド、クロリド、ニトレート、アセテート、カーボネートおよびスルフェートからなる群から選択される。

【0021】共中和剤として多価金属塩と共に用いられる無機または有機塩基は、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウムまたはアンモニア水溶液からなる群から選択されるもの、もしくは2-アミノ-メチル-1-プロパノール (AMP)、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン (TIPA)、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリ[1-(2-ヒドロキシ)プロピル]アミン、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール (AMPD) および2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオールからなる群から選択されるアミノアルコールのいずれであってもよい。

【0022】共中和剤はもちろん、上述のジアミンであってもよい。本発明に使用される擬ラテックスを製造する方法は多官能性中和剤の性質に依存する。中和剤がリジンのごときジアミンの場合、皮膜形成ポリマーのカルボン酸基の中和は有機溶媒中のポリマー溶液中でインサイチュにて所定量のジアミンを添加することにより、またはエマルションの調製の間に、その後中和剤がエマルションの水相となるようにして行ってもよい。

【0023】上記の有機溶媒としては好ましくはアセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、メチルアセテート、エチルアセテート、イソプロパノールおよびエタノールからなる群より選択する。部分的に中和されたポリマーの有機溶媒溶液を調製した後、得られた有

機溶液中に所望により消泡剤を含む適当な量の水をかきまぜながら注ぎ込む。消泡剤の役割は続く有機相の蒸発を容易にすることである。

【0024】上記方法のひとつの変法として、有機溶媒に溶解させたポリマーのカルボン酸基の中和を、所要量のジアミンを含有する水溶液をこの有機溶液中へ注ぎ込むことによってエマルジョンを形成すると共に、攪拌は好ましくはモリッツ (Moritz) またはウルトラチューラックス (Ultra-Turrax) または解凝集ブレードを取り付けたライネリ (Raineri) 型剪断分散機により行う。

【0025】得られたエマルジョンはポリマーのカルボキシレート基自体が水との界面にあり、静電反発によって小滴を保護している限りにおいて大変安定であり、界面活性剤の使用の必要がない。室温から約70℃の範囲の温度でエマルジョンを調製した後、有機溶媒の蒸発を減圧下で完全に除去されるまで行う。蒸発は好ましくは穏やかに加熱しながら行う。擬ラテックスはこうして得られるが、これはいわば界面活性剤または他の親水性安定剤を含まなくとも安定な皮膜形成ポリマーの水中懸濁液である。

【0026】多官能性中和剤が多価金属塩と無機または有機塩基との組合せにより構成されている場合、擬ラテックスの製造は同じ操作コンディションにおける2段階操作にて行われる。第一段階においては、多価金属塩を用いて有機溶媒中にてポリマーのカルボン酸基の部分的な中和を行い、第二段階においては懸濁液を得るために共中和剤として作用する塩基を添加する。実際、ポリマーを塩基により中和し、その後の多価金属塩により中和しても懸濁液とはならず、ポリマーのデカンテーションとなる。

【0027】好ましい具体例において、多価金属塩は亜鉛塩であり、より好ましくは酢酸亜鉛である。本発明において多価官能性中和剤を使用することにより、ポリマー鎖の間の相互作用が可能となり、これによって皮膜の形成過程において架橋したネットワークが形成される。このことは水、シャンプーおよび洗剤に対する良好な不溶性を説明するものである。

【0028】擬ラテックス粒子の平均粒子サイズは20から430nmの範囲である。擬ラテックスを製造する方法によるポリ分散物の平均粒子サイズは比較的小さく、また準エラストリック光散乱 (quasielastic light scattering) により測定すると一般に0.1から0.4、好ましくは0.35未満であった。

【0029】製造に際しては可塑剤を有機溶媒の溶液中へ、非中和皮膜形成ポリマーに対して5から40重量%の割合で、好ましくは10から30重量%の割合で添加してもよい。これによって化粧品としての性質および物理的性質を改善することができる。この可塑剤は親水性であっても疎水性であってもよい。

【0030】親水性の可塑剤としては、グリコールエーテルおよび特に、

—ユニオン・カーバイド社より販売されているカルピトール類、すなわちカルピトールまたはジエチレングリコールエチルエーテル、メチルカルピトールまたはジエチレングリコールメチルエーテル、ブチルカルピトールまたはジエチレングリコールブチルエーテルあるいは、ヘキシルカルピトールまたはジエチレングリコールヘキシルエーテル

—ユニオン・カーバイド社より販売されているセロソルブ類、すなわちセロソルブまたはエチレングリコールエチルエーテル、ブチルセロソルブまたはエチレングリコールブチルエーテル、ヘキシルセロソルブまたはエチレングリコールヘキシルエーテル、

—ダウ・ケミカル社より販売されているドワノール (Dowanol) 類および特にドワノールPMまたはプロピレングリコールメチルエーテル、ドワノールDPMまたはジプロピレングリコールメチルエーテル、ドワノールTPMまたはトリプロピレングリコールメチルエーテルあるいはドワノールDMまたはジエチレングリコールメチルエーテルが挙げられる。

【0031】他の親水性可塑剤としては、例えば：

—ローヌ・ブーラン社より「ムルゴフェン (Mulgofen) EL-719」の名称で販売されているとき、エチレンオキシドを40モル含有するエチレンオキシド化したヒマシ油、

—ベンジルアルコール

—ファイザー社より「シトロフレックス (Citroflex) -2」の名称で販売されているトリエチルシトレート、

—1,3-ブチレングリコール、

—モナ・インダストリー社によりモナミド716の名称で販売されているラウリル酸ジエタノールアミン、

—ジエチルタートレート、

—ジエチルホスフェートおよび、

—グリセロールジアセート (ジアセチン)。

が挙げられる。これらの様々な親水性可塑剤のうち、ダウ・ケミカル社より販売されているドワノール類を擬ラテックスの製造に用いるのが好ましい。

【0032】疎水性可塑剤としては、以下のもの：

—ジエチル、ジブチルおよびジ-2-エチルヘキシルフタレートおよびアジピン酸類、

—ジブチルタートレート

—ジブチルおよびジ-2-エチルヘキシルホスフェート、

—以下の群：プロピレングリコールフェニルエーテル、プロピレングリコールジアセート、ジプロピレングリコールブチルエーテルおよびトリプロピレングリコールブチルエーテルから選択されるプロピレングリコール誘導体、

—グリセロールトリアセート (トリアセチン) のごと

キグリセロールエステル
が挙げられる。

【0033】上述の方法により得られる擬ラテックスにおける、粒子状皮膜形成ポリマーの濃度は一般には全擬ラテックス重量に対して5から50重量%、好ましくは10から25重量%である。

【0034】25重量%の皮膜形成ポリマー濃度における擬ラテックスの粘度は好ましくは $10 \times 10^{-3} \sim 3000 \times 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}$ ($10 \text{ cP} \sim 3000 \text{ cP}$) (25℃、コントラバス装置 (Contraves machine) で測定) である。本発明の化粧用組成物は一般におよそ7から7.2の範囲のpHを有する。

【0035】上述の通り、本発明の化粧用組成物は様々な形態を取っても良い。例えばシャンプー、コンディショナー、ローションまたはヘアブローに用いたり髪セットに用いたりするゲル、パーマメントウェーブ用または髪をまっすぐにするための組成物、染色または脱色用組成物が挙げられる。本発明の組成物はまつげ用および爪用の、マスカラやマニキュアのごときメイキャップ用組成物としてもよい。本発明の組成物はさらに、爪の保護剤、所望により有効成分、および特にモイスチャライジング剤 (moisturizing agent) および/または硬化剤のごとき水溶性のものを、マニキュアを塗る前の爪のプレ・コート用組成物へと同様添加することができ、また、このプレ・コート組成物に、水溶性または組成物中に分散された活性成分を含有させることもできる。

【0036】これらの組成物中のポリマー粒子の重量割合は、全組成物重量に対して0.5から30%、好ましくは1から15%の範囲である。本発明の組成物はUV-A、UV-Bまたは広範囲に対するサンスクリーン剤を添加して日焼け止め化粧品として用いてもよい。防臭剤として、またはマウスウオッシュや練歯磨のごとき口腔用組成物として作成してもよい。

【0037】本発明の組成物は脂肪物質、有機溶媒、シリコン、増粘剤、軟化剤、UV-A、UV-Bまたは広範囲に対するサンスクリーン剤、消泡剤、モイスチャライジング剤、湿潤剤 (humidifying agent)、陰イオン性、非イオン性または両性ポリマーまたはその混合物、制汗剤、塩基化剤、染料、顔料および組成物がエアゾールの形態である場合には噴射剤からなる群から選択される従来の化粧用アジュバント類を含有していてもよい。

【0038】脂肪物質として好適に用いることができるのは、オイルまたはワックスおよびこれらの混合物、脂肪酸、脂肪アルコール、脂肪酸エステル類であって、例えば C_6 から C_{18} 脂肪酸トリグリセリド、石油ゼリー、パラフィン、ラノリンまたは水酸化またはアセチル化ラノリンである。

【0039】オイルとしては、無機、動物または植物油もしくは合成油が用いられ、好ましくは液体パラフィ

ン、パラフィン油、ひまし油、ホホバ油またはゴマ油が、シリコン油およびガムおよびイソパラフィン類と同様に用いられる。動物、化石、植物、鉱物または合成ワックスの中において、特に好ましいのはハチワックス、いなごめ (carob) ワックス、カンデリラワックス、オゾケライトおよびマイクロクリスタリンワックスが、シリコンワックスおよび樹脂と同様に用いられる。

【0040】増粘剤としては、以下のものが好適に用いられる：

—ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースおよびカルボキシメチルセルロースのごときセルロース誘導体。カルボキシメチルセルロースのうち、特にアマーコル (Amerchol) 社よりセロサイズ (Cellosize) QP 4400Hガムの名称で販売されているものが好ましい、

—いなごめガム、グアー・ガム、ヒドロキシプロピルグアーガムおよびキサンタンガム、

—グッドリッチ (Goodrich) 社からのカーボポール (Carbopols) およびシグマ社からのシンサレン (Synthalen) K、LまたはMのごとき架橋したポリアクリル酸、

—「ヒスパゲル」または「ルブラゲル」の名称でヒスパノ・キミカ (HispanoQuimica) 社またはガーディアン (Guardian) 社より販売されているグリセロールポリ (メタ) アクリレートポリマー、

—ポリビニルピロリドン、

—ポリビニルアルコール、

—「PAS 5161」または「ボゼポール C (Bosepol C)」の名称でヘキスト社より販売されているアクリルアミドとアンモニウムアクリレートとの架橋ポリマーおよび「セピゲル (Sepigel) 305」の名称でセピック (Sepic) 社より販売されているアクリルアミドと2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸アシッドの架橋ポリマーであってその一部または完全中和物、

「サルカーレ (Salcare) SC92」の名称でアリード・コロイズ (Allied Colloids) 社より販売されているアクリルアミドとメタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライドとの架橋ポリマー、または

—「アクリゾル (Acrysol) ICS-1」の名称でセピック社より販売されている製品のごときアクリル酸より誘導されるホモポリマーまたはコポリマー、

—「DSX-1514」の名称でヘンケル (Henkel) 社より販売されている製品のごときポリウレタンラテックスが例示される。特に好ましい増粘剤はシグマ社の「シンサレンk」、セピック社の「アクリゾル ICS-1」およびヘンケル社の「DSX-1514」である。

【0041】擬ラテックスの製造に関する幾つかの実施例および化粧品組成物に関する幾つかの実施例以下に示す。

【実施例】

擬ラテックスの調製の実施例

実施例 1：1-リジンで中和した、酢酸ビニル/クロトン酸/ビニル4-第三ブチルベンゾエート（60/10/25）コポリマーの3擬ラテックスの調製

このコポリマーの調製はフランス特許第78,30596(2,439,798)の実施例19に記載されており、0.5から1mmのビーズ状のポリマーが得られる。44.8gのトリプロピレングリコールモノメチルエーテルと531.2gのアセトンを続けて反応フラスコへ投入した。混合物を攪拌装置を用いて激しく攪拌し、上述のコポリマー、224gを徐々に添加した。閉鎖系フラスコ内にて加熱することなく、すばやく溶解した。

【0042】有機相が完全に可溶化された時に、ウストラチュラックス、モリッツまたはライネリ型の分散器をフラスコにつなぎ、活発に攪拌（およそ2000回転/min）した。エマルションを調製するため、水相を少しずつ導入した。水相は532gの脱イオン水および2.55gの「バースト（Burst）RSD10」シリコーン含有消泡剤および19.033gのL-リジン（コポリマーの酸数に対して50%の中和に対応する）から構成されている。相転化の間、粘度の減少が、認められた。水相は一

般に5分以上かけて添加し、攪拌は10から15分間続けた。

【0043】このエマルションを丸底フラスコ内へ誘導し、ロータリーエバポレーターを用い、吸引下で温度が45℃以上とならぬようにして濃縮した。完全にアセトンが除去された後、安定なミルク色の分散物で粘性のあまりないものが得られ、このエマルション中、皮膜形成ポリマーの濃度は27.27%であった。粘度をコントラバス・マシーンにより20℃で測定したところ、20℃で $9.5 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ （9.5cP）であった。得られた擬ラテックス粒子のサイズはクーラー・モデルM4装置にて、準エラスティック光散乱により測定した、以下がその結果である：

—平均粒子サイズ：55nm

—多分散因子：0.23

【0044】実施例2-3-4：実施例1と同様にし、他の擬ラテックスを、カルボン酸基を含有する様々な皮膜形成コポリマー類を用いて製造した。製造条件及び擬ラテックスの性質を表1にまとめた。

【0045】

【表1】

擬ラテックス	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
皮膜形成ポリマー (AN=酸の数)	Resin 28-29-30 AN=65	Luviset CA 66 AN=74	Amphomer LV71 AN=137	実施例1 と同一 AN=65	実施例1 と同一 AN=65
中和剤 中和度	リジン 50%	リジン 50%	リジン 30%	リジン 40%	リジン 40%
有機相 ポリマーの量 トリプロピレングリコール モノメチルエーテル 揮発性有機溶媒	75g 15g トリプロピレングリコール モノメチルエーテル 425g	75g 15g トリプロピレングリコール モノメチルエーテル 300g	10g 2g トリプロピレングリコール モノメチルエーテル 38g	100g 10g アセトン 290g	100g 20g アセトン 280g
水相 シリコーン含有消泡剤 L-リジンの量 脱イオン水	0.85g 6.15g 230g	0.85g 7.23g 225g	0.85g 1.07g 17.7g	1.14g 6.78g 282g	1.14g 6.78g 272g
調製温度 擬ラテックス中の ポリマー濃度 平均粒子サイズ 粒子サイズ多分散因子	60℃ 23.50% 254nm 0.18	室温 20% 240nm 0.25	室温 22% 423nm 0.3	室温 25% 71nm 0.22	室温 25% 69nm 0.2

【0046】実施例7：L-アルギニンで中和した、ビニルアセテート/クロトン酸/ビニル4-第三ブチルベンゾエート（65/10/25）コポリマーの擬ラテックスの調製

2.8gのトリプロピレングリコールモノメチルエーテルおよび66.2gのアセトンを続けて反応フラスコ内へ投入した。混合物を攪拌機により激しくかきまぜ、実施例1で用いた28gのビニルアセテート/クロトン酸/ビニル4-第三ブチルベンゾエート（65/10/25）コポリマーをゆっくりと添加した。閉鎖系のフラ

スコ内で、加熱することなく容易に溶解した。

【0047】有機相が完全に可溶化された時、モリッツ分散機をフラスコにつなぎ、活発に攪拌した（約2500回転/min）。その後水相を少しずつ導入してエマルションを調製した。この水相は66.05gの脱イオン水、0.32gの「バーストRSD10」シリコーン含有消泡剤および2.831gのL-アルギニン（コポリマーの酸の数の50%を中和する量にあたる）から構成される。水相は通常10分間以上かけて添加し、攪拌は約15分間、3000回転/minにておこなった。ミルク状の

エマルションが得られた。180gの脱イオン水をその後このエマルションへかきまぜながら添加した。このエマルションを丸底フラスコへ導入し、ロータリーエバポレーターを用いて吸引下にて濃縮した。

【0048】10%濃度の皮膜形成ポリマーの水性懸濁液が得られた。得られた擬ラテックスの粒子サイズをクルター・モデルM4機を用いて準エラスティック光散乱により測定したところ、以下の結果が得られた：

—平均粒子サイズ：38nm

—多分散因子：0.40

水性懸濁液の蒸発はロータリーエバポレーターを用いて、最終的な皮膜形成ポリマー濃度27%を得るまで続けた。

【0049】実施例8：酢酸亜鉛／NaOHにて中和した、ビニルアセテート／クロトン酸／ビニル-4-ダイ3ブチルベンゾエート（65／10／25）コポリマーの擬ラテックスの調製

（a）実施例1で用いたビニルアセテート／クロトン酸／ビニル-4-第3ブチルベンゾエート（65／10／25）コポリマー20gを60gのアセトンに溶解させ、10重量%の酢酸亜鉛2水和物を含有する2.146gの水溶液を添加してかきまぜた。均一で、透明なメディウムが得られた。酢酸亜鉛の量はコポリマーの酸の4.9%を中和する量に対応する。4M水酸化ナトリウム水溶液を2.9gを続いてこの有機溶液に添加した。水酸化ナトリウムの量はコポリマーのカルボン酸を50%中和する量に該等する。

【0050】有機相をモリッツ攪拌機を用いて攪拌（約2000回転／分）した。エマルション調製のため、水相を少しずつ添加した。この水相は60gの水、4gのトリプロピレングリコールモノメチルエーテルおよび0.2gの「バーストRSD10」、シリコン含有消泡剤から構成される。皮膜形成ポリマーの濃度が2.4%の安定な懸濁液が得られた。

—平均粒子サイズ：300nm

—多分散因子：0.23

実施例1：マスカラクリーム

A相：

—トリエタノールアミンステアレート	11g
—ビーズワックス	5g
—カルナウバ・ワックス	3g
—パラフィン	1g

B相：

—黒色酸化鉄	5g
--------	----

C相：

—アラビアゴム	2g
—アメルコール(Amerchol)社より「セロサイズ・キュービー(Cellosize QP)」の 名称で発売されている、ヒドロキシエチルセルロース	1g

D相：

【0051】（b）実施例8（a）と同様の方法により、以下の試薬を用いて調製した：

—実施例1で用いたコポリマー 20g

—アセトン 60g

—10%の酢酸亜鉛水溶液 3.28g（カルボン酸基7.5%の中和に該等）

—4M水酸化ナトリウム水溶液 4.35g（カルボン酸基7.5%の中和に該等）—実施例8（a）と同一の水相
皮膜形成ポリマー濃度21.7%の安定な懸濁液が得られた。

—平均粒子サイズ：75nm

—多分散因子：0.4.

【0052】実施例9：酢酸亜鉛／リジンで中和した、酢酸ビニル／クロトン酸／4-テルト-ブチル安息香酸ビニル（60／10／25）コポリマーの擬ラテックスの調製

実施例8（a）と同様の方法で、以下の量の試薬を用いて実施した：

—実施例1で用いたコポリマー 20g

—アセトン 60g

—10%酢酸亜鉛水溶液 2.146g（カルボン酸基の5%の中和に対応）

—50重量%のリジン水溶液 2.4g（カルボン酸基の総中和の50%に対応）

—実施例8（a）と同一の水相

皮膜形成ポリマー濃度22%の安定な懸濁液が得られた。

—平均粒子サイズ：300nm

—多分散因子：0.2.

【0053】組成物の実施例

以下の実施例において、「AS」は、製品を用いる場合の「活性物質」を意味し、その製品は商業的に入手可能な材料であっても、そうでなくてもよく、溶液の形態または溶剤中の懸濁液である。

【0054】

－実施例1の擬ラテックス

－保存料

－水

【0055】本マスカラは、A相の成分を85℃にして、B相を加え、タービンを用いて攪拌することにより得られる。次に調製用の水を沸騰させ、保存料を加えて、続けて85℃でC相の成分を加える。得られた水相(85℃)をA相(80℃)にタービンを用いて攪拌しながら加え(乳化作用)、その後D相の擬ラテックスを30℃で加え、ブレードを用いて攪拌する。

【0056】

実施例2：ウォータープルーフ・マスカラ

以下の組成を有する、耐水性マスカラを調製する：

－パラフィン・ワックス	12g
－ラノリン・アルコール	15g
－デンプン	2g
－酸化鉄	5g

6g (AS)

必要十分量

必要十分量 100g

－イソパラフィン 45g

－モントモリロナイト(Montmorillonite) 8g

－パントテノール 3g

－実施例1の擬ラテックス 5g

－保存料 必要十分量

本マスカラは、脂肪相の構成成分および所望により脂溶性添加剤を混合することによって得られる。その後得られた混合物に所望の色素および/または増量剤を加え、次に揮発性有機溶剤を加える。最後に、擬ラテックス、および所望により水溶性活性成分および/または添加剤の水相を上記混合物中に分散させる。

【0057】

【表2】

実施例3-7：マニキュア

実施例	3	4	5	6	7
実施例1の擬ラテックス(AS)	28g	28g	14g	5.6g	14g
トリプロピレングリコールモノメチルエーテル	2.8g	1.4g	0.7g	0.28g	0.7g
アクリル懸濁液(1)	—	—	14g	22.4g	—
ポリウレタン懸濁液(2)	—	—	—	—	14g
ポリウレタン型の増粘剤(3)	0.3g	0.35g	0.3g	0.3g	0.4g
消泡剤(4)	0.5g	0.5g	0.5g	0.5g	0.5g
ベリフロアール界面活性剤(5)	0.2g	—	0.2g	—	—
ジメチルソルビトールポリメチルエーテル(6)	—	0.15g	—	0.15g	0.15g
色素 必要十分量					
水 必要十分量	100g	100g	100g	100g	100g

【0058】(1)アイシーアイ(ICI)社より「ネオクリル・エックスケイ51(Neocryl XK51)」の名称で発売；

(2)アイシーアイ社より「ネオレズ・アール974(Neo rez R974)」の名称で発売；

(3)レオックス(Rheox)社より「レオレイト255(Rheolate 255)」の名称で発売；

(4)ワッカー(Wacker)社より「エマルジョン・エスエフ6(Emulsion SF6)」の名称で発売；

(5)スリーエム(3M)社より、「フルオラッド・エフシー143(Fluorad FC143)」の名称で発売；

(6)シン・エツ(Shin Etsu)社より「ケイエフ355エイ

(KF355A)」の名称で発売。

【0059】実施手順

実施例1の擬ラテックスを、所望によりアクリルまたはポリウレタンの懸濁液の存在下で、増粘剤と種々の添加剤と共に、1回分の量を混合する。均一な混合物が得られるまで攪拌を続け、あらかじめ水媒体中ですりつぶした色素を混合物中に分散させる。爪にマニキュアとして塗ったときに、爪に接着した、光沢があり、なめらかで、堅いフィルムが得られる。

【0060】

実施例8：ヘア・ローション

－実施例1の擬ラテックス

－香料、色素、保存料

－脱塩水

20g (AS)

必要十分量

必要十分量 100g

【0061】

髪に塗ったときに、本ローションは、3回シャンプーした後にも、髪への優れた残留性を示した。

実施例9：スタイリング・ジェル

-実施例2の擬ラテックス 10 g (AS)
 -ゴールドリッチ社より「カルボポール980 (Carbopol 980)」の名称で発売されている架橋ポリアクリル酸

0.3 g
 -香料、色素、保存料 必要十分量
 -脱塩水 必要十分量 100 g

髪に塗ったときに、本ジェルは、3回シャンプーした後 【0062】
 にも、柔軟であるという評価を与えた。

実施例10：油中水滴型サンケア乳液

-ヘンケル社より「シンノワックス・エイオー (Synnowax A0)」の名称で発売されている、セチルステアリルアルコールと、オキシエチレン化した、エチレンオキシドを33モル含有するセチルステアリルアルコールとの混合物

7 g
 -グリセリルモノステアレートと、ジステアレートとの自然乳化しない混合物

2 g
 -セチルアルコール 1.5 g
 -シリコンオイル 1.5 g
 -流動パラフィン 15 g
 -カンフォースルホン酸35%水溶液 3 g (AS)
 -トリエタノールアミン 1.8 g
 -実施例1の擬ラテックス 5 g (AS)
 -グリセリン 20 g
 -香料、保存料 必要十分量
 -水 必要十分量 100 g

【0063】

実施例11：シャンプー

-ヘンケル社より「エイピージー300 (APG300)」の名称で発売されている、50%濃度のアルキル ($C_9/C_{10}/C_{11}$ 、20/40/40) (1-4) -ポリグリコシド

15 g (AS)
 -実施例1の擬ラテックス 3 g (AS)
 -HCl 必要十分量 pH6
 -香料、保存料 必要十分量
 -水 必要十分量 100 g

【0064】

実施例12：シャンプー

-ケム・Y (Chem Y) 社より「アキポ・アールエルエム45 (Akypo RLM)」の名称で発売されている、4.5モルのエチレンオキシドを含有する中和し、オキシエチレン化したラウリル (C_{12}/C_{14} 、70/30) エーテルカルボン酸

8 g (AS)
 -ナトリウム N-ココアミドエチル-N-エトキシカルボキシメチルグリシネート 4 g
 -実施例5の擬ラテックス 3 g (AS)
 -HCl 必要十分量 pH6
 -香料、保存料 必要十分量
 -水 必要十分量 100 g

【0065】

実施例13：スタイリング・ローション

-セピック (Seppic) 社より「セピゲル305 (Sepigel 305)」の名称で発売されている、イソパラフィン/水中に40%の濃度で、逆転エマルジョンとして、ナ

トリウム塩の状態にある、アクリルアミド/アクリルアミド-2-メチルプロパ
ンスルホン酸コポリマー

	1 g (AS)
-実施例1の擬ラテックス	3 g (AS)
-NaOH	必要十分量 pH7.5
-香料、保存料	必要十分量
-水	必要十分量 100 g

【0066】

実施例14：ポンプ式スプレーボトルで提供されるローション

-実施例4の擬ラテックス	8 g (AS)
-香料	必要十分量
-色素	必要十分量
-保存料	必要十分量
-脱塩水	必要十分量 100 g

【0067】

実施例15：スタイリング用ローション

-実施例2の擬ラテックス	10 g (AS)
-香料	必要十分量
-色素	必要十分量
-保存料	必要十分量
-脱塩水	必要十分量 100 g

【0068】

実施例16：口腔清浄剤

-実施例1の擬ラテックス	2.5 g (AS)
-フッ化ナトリウム	0.04 g
-ソルビトール (70%水溶液)	8 g
-エチルアルコール	6 g
-ビーエイエスエフ(BASF)社より「クレモファー・アールエイチ40 (Cremophor RH 40)」の名称で発売されている、エチレンオキシドを40モル含有する、ポリ オキシエチレン化した硬化ひまし油	
	2 g
-サッカリンナトリウム	0.015 g
-香料	必要十分量
-水	必要十分量 100 g

【0069】

実施例17：デオドラント・スプレー

-実施例1の擬ラテックス	5 g (AS)
-チバ・ガイギー(Chiba Geigy)社より「イルガサン・ディーピー300 (Irgasan DP 300)」の名称で発売されている、2,2,4'-トリクロロ-2'-ヒドロキ シジフェニルエーテル	
	0.3 g
-エチルアルコール	40 g
-香料	必要十分量
-水	必要十分量 100 g

本組成物は、スプレー用のポンプ式ボトルに詰める。

【0070】

実施例18：ヘアージェル

-実施例1の擬ラテックス	5 g (AS)
-セピック社より「アクリソール・アイシーエス(Acrysol ICS)」の名称で発売 されている、アクリレート/ステアレス-20メタクリレートコポリマー	
	2 g (AS)
-香料、色素、保存料	必要十分量

- 【0071】
- －水 必要十分量 100 g
- 実施例19：ヘアー・ジェル
- －実施例5の擬ラテックス 8 g (AS)
- －シグマ(Sigma)社より「シンサレン・ケイ(Synthalen K)」の名称で発売されている、架橋ポリアクリル酸 1 g (AS)
- －香料、色素、保存料 必要十分量
- －水 必要十分量 100 g
- 【0072】
- 実施例20：ヘアー・ジェル
- －実施例6の擬ラテックス 3 g (AS)
- －ヘンケル社より「ディーエスエックス1514(DSX 1514)」の名称で発売されている、ポリウレタンラテックス 2 g (AS)
- －香料、色素、保存料 必要十分量
- －水 必要十分量 100 g
- 【0073】
- 実施例21：ヘアー・ジェル
- －実施例4の擬ラテックス 10 g (AS)
- －ヘンケル社より「ディーエスエックス1514」の名称で発売されている、ポリウレタンラテックス 2 g (AS)
- －香料、色素、保存料 必要十分量
- －水 必要十分量 100 g
- 【0074】
- 実施例22：スタイリング用ローション
- －実施例8(a)の擬ラテックス 10 g (AS)
- －香料、色素、保存料 必要十分量
- －脱塩水 必要十分量 100 g
- 【0075】
- 実施例23：スタイリング用ローション
- －実施例8(b)の擬ラテックス 8 g (AS)
- －香料、色素、保存料 必要十分量
- －脱塩水 必要十分量 100 g
- 【0076】 実施例24：マスカラ カラを調製する：
- 実施例1と同様の実施手順で、以下の組成を有するマス
- A相：
- －トリエタノールアミンステアレート 11.8 g
- －ビーズワックス 5 g
- －カルナウバ・ワックス 3 g
- －パラフィン 1 g
- B相：
- －黒色酸化鉄 5 g
- C相：
- －アラビアゴム 2 g
- －アメルコール社より「セロサイズ・キューピー」の名称で発売されている、ヒドロキシエチルセルロース 1.2 g
- D相：

-実施例6の擬ラテックス	5 g (AS)
-保存料	必要十分量
-水	必要十分量 100 g

【0077】実施例25：マスカラ

カラを調製する：

実施例1と同様の実施手順で、以下の組成を有するマス

A相：	
-トリエタノールアミンステアレート	12 g
-ビーズワックス	8 g
-カルナウバ・ワックス	3 g
-パラフィン	2 g
B相：	
-黒色酸化鉄	5 g
C相：	
-アラビアゴム	2.5 g
-アメルコール社より「セロサイズ・キューピー」の名称で発売されている、ヒドロキシエチルセルロース	1.5 g
-クロダ(Croda)社より「ケラソール(Kerasol)」の名称で発売されている、ケラチンの加水分解物	1 g
D相：	
-実施例5の擬ラテックス	4 g (AS)
-保存料	必要十分量
-水	必要十分量 100 g

【0078】実施例26：マスカラ

カラを調製する：

実施例1と同様の実施手順で、以下の組成を有するマス

A相：	
-トリエタノールアミンステアレート	11 g
-ビーズワックス	10 g
-カルナウバ・ワックス	2 g
-パラフィン	1 g
B相：	
-黒色酸化鉄	6 g
C相：	
-アラビアゴム	0.8 g
-アメルコール社より「セロサイズ・キューピー」の名称で発売されている、ヒドロキシエチルセルロース	2 g
-ナショナル・スターチ(National Starch)社より「セルクワット・エスシー240(Celquat SC 240)」の名称で発売されている、エピクロロヒドリンと架橋し、トリメチルアミンで4分割されたヒドロキシエチルセルロース	0.1 g
D相：	
-実施例2の擬ラテックス	6 g (AS)
-保存料	必要十分量
-水	必要十分量 100 g

【0079】実施例27：マスカラ

カラを調製する：

実施例1と同様の実施手順で、以下の組成を有するマス

A相：	
-グリセロールステアレート	3 g

－アイシーアイ社より「ツイーン 20 (Tween 20)」の名称で発売されている、ソルビトールラウレートと、エチレンオキシドを 20 モル含有するオキシエチレン化したソルビトールラウレートとの混合物

3.7 g

－アイシーアイ社より、「スパン 60 (Span 60)」の名称で発売されている、ステアリン酸およびソルビタンのモノエステル

5.6 g

－ビーズワックス

6 g

－カルナウバ・ワックス

1.8 g

－パラフィン

7.8 g

B相：

－黒色酸化鉄

4.5 g

C相：

－アメルコール社より「セロサイズ・キュービー」の名称で発売されている、ヒドロキシエチルセルロース

1.5 g

D相：

－実施例 3 の擬ラテックス

2 g (AS)

－保存料

必要十分量

－水

必要十分量 100 g

【0080】実施例 28：マスカラ

カラを調製する：

実施例 1 と同様の実施手順で、以下の組成を有するマス

A相：

－トリエタノールアミンステアレート 11 g

－ビーズワックス 5 g

－カルナウバ・ワックス 3 g

－パラフィン 1 g

B相：

－黒色酸化鉄 5 g

C相：

－アラビアゴム 2.5 g

－アメルコール社より「セロサイズ・キュービー」の名称で発売されている、ヒドロキシエチルセルロース

1 g

D相：

－実施例 7 の擬ラテックス 6 g (AS)

－保存料 必要十分量

－水 必要十分量 100 g

【0081】

実施例 29：スタイリング用ローション

－実施例 8 の擬ラテックス 9 g (AS)

－香料、色素、保存料 必要十分量

－脱塩水 必要十分量 100 g

フロントページの続き

(72)発明者 モニク・ギュエルトン
フランス94100サン・モール、ケ・デュ・
プティ・パルク12-14番

(72)発明者 ベールトラン・ピオ
フランス92250ラ・ギャレンヌーコロンプ、
リュ・ドゥ・トランスパール13番

(72)発明者 クリスティン・デュピュイ
フランス75018パリ、リュ・セベスト15番

(72)発明者 ダニエル・コーウェット
フランス75011パリ、リュ・ドウ・シャロ
ンヌ53番